



特許権主張	
ドイツ連邦共和国 1975年6月21日 第P2527802.8号	
ドイツ連邦共和国 1975年6月21日 第P2527803.9号	
ドイツ連邦共和国 1975年10月1日 第P2543746.1号	

特許願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)
昭和51年6月21日
特許庁長官 片山石郎 殿

1. 発明の名称 アクリラート及びメタクリラートを基体とする重合体及び共重合体、その製法及び同化合物を含有する防火剤及び防火処理合成樹脂

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3. 発明者

住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・プファルレル・ケン
デミツヒ・プラッツ 14

氏名 ノルベルト・フオルコンマー (ほか3名)

4. 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・ベチルクケルン
(番地なし)

名称 デイナミート・ノーベル・アクチエンゲゼルシャフト

代表者 フーベルト・キング
同 ハイニンツヒ・シュバイヒェル

国籍 ドイツ連邦共和国

5. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 電話 (216) 5031~5番

氏名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ (ほか1名)

51 073080

方式

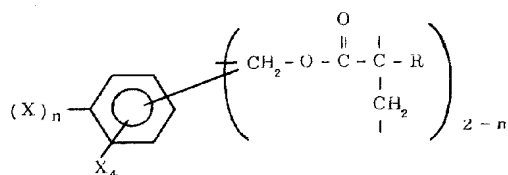
明 細 書

1. 発明の名称

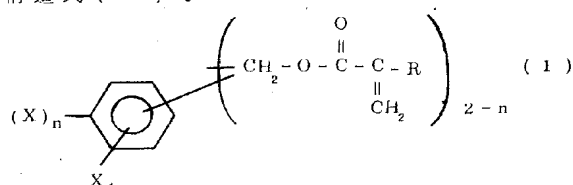
アクリラート及びメタクリラートを基体とする重合体及び共重合体、その製法及び同化合物を含有する防火剤及び防火処理合成樹脂

2. 特許請求の範囲

1. 以下の構造単位:



[式中: n は0又は1であり、Xは有利にはBr又は場合によりClを表わし、RはH又はメチル基を表わす]の構成成分を含有する、構造式(1):



①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 52-3682

④公開日 昭52.(1977) 1.12

②特願昭 51-73080

②出願日 昭51.(1976) 6.21

審査請求 未請求 (全18頁)

庁内整理番号	7438 48	6746 48
	7455 45	6917 4A
	7455 45	7342 45
	7342 45	7442 45
	7016 48	7333 48

⑤2日本分類

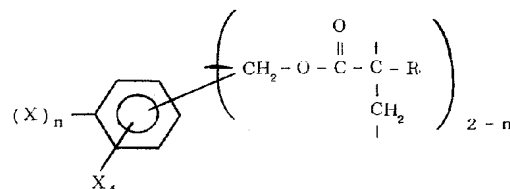
26(3)B162
26(3)C162
26(3)A1
25(1)A261.1
13(9)B9
26(3)C311
26(3)C51
25(1)D328.1
25(1)C318
25(1)C111.82

⑤1 Int. Cl²

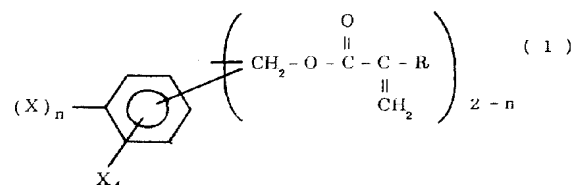
C08F 20/22
C09K 3/28
C08L 101/00

[式中: n, X及びRは上記のものを表わす]のアクリラート及びメタクリラートを基体とする重合体及び共重合体

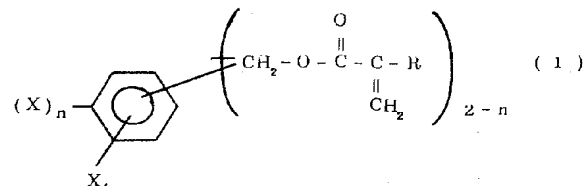
2. 不飽和エチレン化合物を遊離基重合する方法により、以下の構造単位:



[式中: n は0又は1であり、Xは有利にはBr又は場合によりClを表わし、RはH又はメチル基を表わす]の構成成分を含有する、構造式(1):



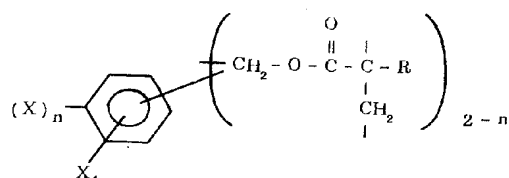
Br 又は場合により Cl を表わし、R は H 又はメチル基を表わす] の構成成分を含有する、構造式 (1) :



[式中: n, X 及び R は上記のものを表わす] のアクリラート及びメタクリラートを基体とする重合体及び共重合体を製造するに当り、式1のモノマーを、場合により別のエチレン系不飽和モノマーと共に、重合することを特徴とするアクリラート及びメタクリラートを基体とする重合体及び共重合体の製法

3. 式1のモノマーを、重合の直前にアクリル酸又はメタクリル酸のアルカリ金属塩とペンタブロムベンジルクロリドないしはテトラブロムキシレンジクロリドとから生成させる特許請求の範囲第2項記載の方法

4. 以下の構造単位:



[式中: n は 0 又は 1 であり、X は有利には

[式中: n, X 及び R は上記のものを表わす] のペンタブロムベンジルエステル又はテトラブロムキシレンジエステルを基体とする重合体及び共重合体の、合成樹脂用の防火剤又は防火処理合成樹脂としての使用

5. 防火剤が塩素及び/又は有利には臭素を 35 ~ 85 重量%, 有利には 45 ~ 75 重量%の量で含有する特許請求の範囲第4項記載の使用
6. 防火剤を 5 ~ 20 重量%, 有利には 7 ~ 12 重量%の量で熱塑性物に添加する特許請求の

範囲第4項記載の使用

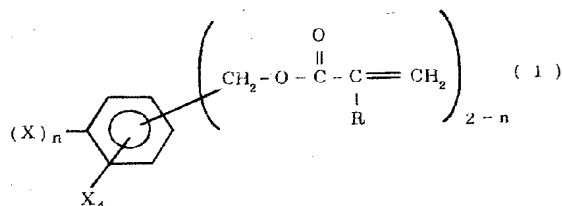
7. 防火剤が高い重合度を有し、又その融点が 150℃以上、有利には 200℃以上である特許請求の範囲第4項~第6項のいずれかに記載の使用
8. 各防火剤を合成樹脂に後から又はすでに重合又は重縮合の間に添加する特許請求の範囲第4項~第7項のいずれかに記載の使用
9. 合成樹脂に協力作用を及ぼす物質例えばアンチモン化合物又は臭素化合物を 2 ~ 12 重量%, 有利には 4 ~ 7 重量%の量で添加する特許請求の範囲第4項~第8項のいずれかに記載の使用
10. 防火処理を行うべき合成樹脂が有利にポリエステル、ABS樹脂、ポリ炭酸エステル、ポリアセタール又はポリウレタンである特許請求の範囲第4項~第9項のいずれかに記載の使用
11. 防火剤を填料又は補強剤を含有する合成樹脂にも混入し、その場合防火剤を填料と一

に又はそれとは別々にも添加出来る特許請求の範囲第4項~第10項のいずれかに記載の使用

12. 特許請求の範囲第1項記載の重合体を 5 ~ 20 重量%含有するポリエステル、特にアルキレンテレフタラートからの成形パッチ
13. ポリエステルがポリブチレンテレフタラートである特許請求の範囲第12項記載の成形パッチ
14. 特許請求の範囲第1項記載の重合体が o-, m- 又は p 位にメチレンアクリラート基を有するテトラ-(ブロム, クロル)-キシレンビスアクリラートである特許請求の範囲第12項又は第13項に記載の成形パッチ
15. テトラ-(ブロム, クロル)-キシレンビスアクリラートないしはメタクリラートの各単位当りに 3 又は 4 個の臭素原子及び 0 又は 1 個の塩素原子を含有する特許請求の範囲第12項~第14項のいずれかに記載の成形パッチ。

3 発明の詳細な説明

本発明は式(1)：

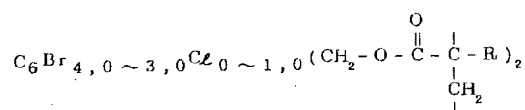
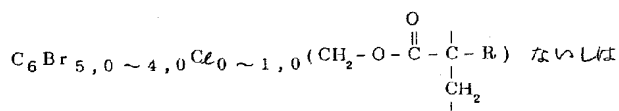


〔式中：nは0又は1であり、Xは有利にはBr又は場合によりClを表わし、Rは水素原子又はメチル基を表わす〕のペンタブロムベンジルエステル及びテトラブロムキシリレンジエステルを基体とする重合体及び共重合体並びにその製法に関する。

モノマーとしては式(1)〔式中：n=0〕の不飽和ジエステル、有利には異性テトラブロム-キシリレンジアクリラート並びに異性テトラブロム-キシリレンジメタクリラート又は以下の式：

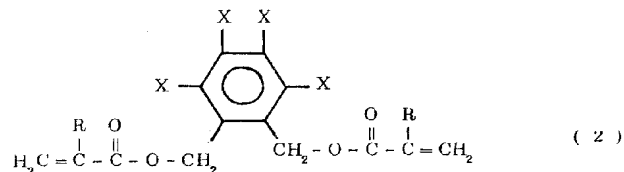
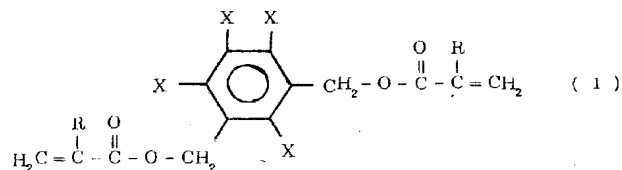
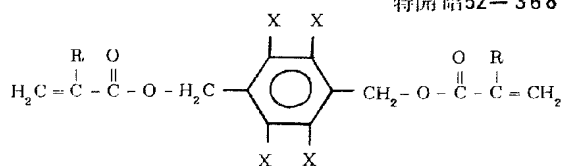
メタクリラートである。

モノマーとして使用されるペンタブロムベンジルアクリラートないしは-メタクリラート及びテトラブロムキシリレンビスアクリラートないしは-ビスメタクリラートは通常純粋の臭素置換生成物であるが、その製造において置換分Xの位置で芳香族核に結合する臭素の一部を塩素で置換させたモノマーも本発明に使用可能である。塩素の量は一般にモノマーの分子当たり1Clより多くなく、従つて有利なモノマー単位は



と記することが出来る。

式(1)の不飽和エステル、相当する含塩素エステル並びに、アクリル酸ないしはメタクリル酸のアルカリ金属塩と核中で臭素化ないしは



〔式中：Rは水素原子又はメチル基を表わし、Xは臭素又は塩素を表わす〕に相当するものの混合物を使用することが出来る。更に別の異性体はペンタブロムベンジルアクリラート、ペンタクロロベンジルアクリラート及び相当する-

塩素化されたベンジルクロリドないしはキシリレンクロリドとからのその製法は最近公知になつた(西ドイツ国特許出願P2430629.4号、同P2508468.8号及び同P2543722.3号)。

本発明の更なる目的は不飽和エチレン化合物の遊離基重合法による本発明の重合体及び共重合体の製法であり、該方法は式1のモノマーを、場合により別のエチレン系不飽和モノマーと共に、重合することを特徴とする。

共重合体を製造するためのコモノマーとしては上記のアクリラート及びメタクリラートと遊離基共重合し得るエチレン系不飽和モノマー、特にスチロール、アクリルニトリル、有利にはアルコール残基中に1~6個のC原子を有するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、西ドイツ国特許出願P2430629.4号による未置換キシリレンアクリラート及び-メタクリラート並びにその塩素置換生成物、ブタジエン及びイソブレン、フマル酸及びマレイン

酸ないしはその無水物及びポリエステル、場合により又塩化ビニル、塩化ビニリデン等も適する。

この場合例えばアクリラート及びメタクリラート、アクリルニトリル及び上記の塩素化(モノ)アクリラートのグループからの多くのモノマーのターポリマーへの重合及び多くのモノマーのグラフトベース上への共重合、例えば適量のアクリルニトリル、メタクリラート及び/又はスチロールに式1の物質を添加し、ポリブタジエン又はポリイソプレンからなるグラフトベース上に重合させることによる変性ABS、MBS又は耐衝撃性ポリスチロールの製造及び又ジオール成分例えばエチレングリコール又はネオペンチルグリコールと不飽和酸成分例えばフマル酸又はマレイン酸、又場合により付加的のジカルボン酸から製造され、引続いて不飽和反応性溶剤例えばスチロール及び不飽和樹脂ベースと式1の物質との共重合を行わせることによるUP(不飽和ポリエステル)樹脂の網状化

も本発明に包含される。有利なものはなかなくスチロール、メチルメタクリラートである。

構造式(1)〔式中： $n=1$ 〕のアクリルエステル又はメタクリルエステル、例えばペンタブロムベンジルアクリラート又はペンタブロムベンジルメタクリラートを重合させると熱塑性の未架橋ホモ重合体が得られる。重合機構は遊離基重合である。遊離基発生試剤としては重合工程に使用される過酸化物又はアゾ化合物を使用することが出来る。同重合は有利に溶液中で行われ、沈降重合の性質を有する。それというのもポリペンタブロムベンジルアクリラート及びポリペンタブロムベンジルメタクリラートは常用の有機溶剤中では 150°C の温度まで不溶性であるからである。

熱塑性の未架橋共重合体も同様に、構造式(1)〔式中： $n=1$ 〕の不飽和エステル、例えばペンタブロムベンジルアクリラート又はペンタブロムベンジルメタクリラートを重合活性の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を有するモノマー例えばスチ

ロール又はメチルメタクリラート又は別のモノマーと共重合させることにより得られる。

スチロール又はメチルメタクリラートを通常の方法で常用のアクリルエステルと共重合させる場合には、内部軟化の現象が現われる；共重合体中のアクリルエステル基成分の量が増すにつれて共重合体のガラス転移温度、剛性及び軟化点が低下する。

これに対してスチロール又はメチルメタクリラートを式(1)〔式中： $n=1$ 〕の不飽和エステルと共重合させると共重合体の軟化点及び耐化学薬品性が上昇すらし、ガラス転移温度及び機械的性質はそのまゝ保持される。すなわちスチロールとペンタブロムベンジルアクリラート基成分約6モル%との共重合体のビカー(Vicat)の方法による軟化点はホモポリスチロールのそれより $8\sim 10^{\circ}\text{C}$ 高く、又スチロールとペンタブロムベンジルメタクリラート約6モル%との共重合体の軟化点はホモポリスチロールよりも $12\sim 15^{\circ}\text{C}$ 高い。メチルメタクリラ

ートとの共重合体についても同様のことが言える。

本発明による共重合体の更なる利点はその難燃性又は不燃性である。

熱塑性物の製造の間又は加工の間に防火性物質を添加して難燃性又は不燃性にすることは普通一般的に行われる方法である。そのためには通常、熱塑性物である有機重合体に対し化学親和力を少しも有さない物質例えばハロゲン又は燐及び窒素を含有する有機又は無機の低分子量化合物又はその様な化合物と、その防火作用を相互に強め合うことも多い金属酸化物との混合物が使用される。しかし熱塑性物へのその様な添加物は防火作用をもたらす他に、通常望ましくない副作用を常に引起す。それというのもそれら添加物が熱塑性物の性質を不利に変化させ、その適用性を制限するからである。すなわち熱塑性物に粉末形で添加され粉末として熱塑性物中に留まるすべての防火性物質又は熔融され加工の際に混合された後冷却時に再び自己の

相を形成して分離して存在する防火性物質は必然的に、所望の防火作用をもたらすのみならず、それ以上に填料として作用し、熱塑性物の機械的性質を変化させ大抵は脆弱作用を及ぼし又引裂伸び率及び衝撃値を低下させる。

その上熱塑性物中に混入する際に熔融する填料は更に別の欠点を有する。すなわちそれらは加工温度において高すぎる蒸気圧か又は低すぎる分解温度を有することが多い。

殆どすべての場合に混入防火剤は合成樹脂から再び拡散分離しようとする多かれ少かれ著しい傾向を有する。この白堊化によつて合成樹脂の不燃性が再び次第に解除されるばかりでなく、多くの使用目的、例えば電気装置の構成用にはその様な防火処理合成樹脂は使用し得ない。

本発明による防火処理法の利点は、防火剤が熱塑性物との共重合（従つて同極結合）によつて結合しており、白堊化が不可能であることである。

更に同防火剤は填料の性質を有さないから、

108℃、ペンタブロムベンジルメタクリラート融点 = 147 ~ 149℃) の結晶化合物であるが、乳濁液中でのスチロール又はメチルメタクリラートとの共重合も可能であることが示された。その場合に各モノマーの共重合挙動は大体において直接重合の場合と同様である。乳濁液中では實際的に定量的反応において数10⁶までの分子量を有する共重合体を製造することが出来る。

不溶性の架橋重合生成物は構造式(1)〔式中： $n = 0$ 〕の含臭素ビスアクリル-又はビスメタクリルエステルの重合又は共重合により得られる。

遊離基触媒、温度等に関する重合条件は上記のものと同様であり、その場合に式(1)の物質を1 ~ 約20重量%含有する共重合の場合にはその条件は一般に各モノマー自体の重合の場合と同様である。

重合により架橋されたテトラブロムキシレンビスアクリラート又は-ビスメタクリラート

熱塑性物の機械的性質の劣化は生じない。逆に、特に熱機械的性質の値、の改善が達成される。

構造式(1)〔式中： $n = 1$ 〕の不飽和エステルとスチロール又はアクリル-又はメタクリルエステル及び/又は別のモノマーとの共重合は遊離基機構に従つて進行する。遊離基発生試剤としては有機又は無機の過酸化物又は脂肪族アゾ化合物を使用することが出来る。有利には過酸化ジベンゾイル、過酸化ジクミル又は重硫酸過酸化カリウム並びにアゾジイソ酪酸ニトリルが使用される。この場合遊離基発生試剤は高エネルギー輻射により又はレッドックス反応により励起して熱分解することが出来る。常用の重合温度、一般に0 ~ 150℃の範囲の温度が使用される。

共重合はモノマー直接に、溶液中で又は懸濁液中で行うことが出来る。意外外にも構造式(1)の含臭素不飽和エステルは高融点(ペンタブロムベンジルアクリラート融点 = 106 ~

を製造すべき場合には、アクリル酸ないしはメタクリル酸とテトラブロムキシレンジクロリドとからの構造式(1)〔式中： $n = 0$ 〕のモノマーの合成と次に続く架橋遊離基重合とを別々の装置で分けて行う必要はない。エステル生成のための縮合反応も重合も、構造式(1)の中間生成物を単離又は精製することなく、“1容器反応”で行うことが出来る。沈殿した不溶性の架橋重合体は吸引濾過し、有機溶剤で後洗浄し、水で塩化物がなくなるまで洗浄し、乾燥する。

構造式(1)〔式中： $n = 1$ 〕の含臭素アクリルエステル又はメタクリルエステルの未架橋熱塑性重合体又は共重合体も又構造式(1)〔式中： $n = 0$ 〕の含臭素ビスアクリルエステル又はビスメタクリルエステルの架橋重合体又は共重合体も臭素化有機化合物としては異常な程の熱安定性を有し、そのため本発明の重合体及び共重合体を300℃ないしは200℃までの温度において分解又は熱損傷の危険なしに問題

なく加工ないしは使用出来る。

構造式(1)〔式中： $n=0$ 〕のビスアクリレート及びビスメタクリレートは熱硬化性（遊離基架橋性）樹脂用の興味のある成分でもある。

その場合にビスエステルを成形後に硬化することも出来るし、又は反応性架橋成分としての別のアクリレート又はビスアクリレートと混合することも可能である。

特別に興味のあるのはテトラクロムキシレンビスアクリレート又は-ビスメタクリレート、スチロール並びに防火成分としてのテトラブromキシレンビスアクリレート又は-ビスメタクリレートからなる流し込み樹脂である。同流し込み樹脂は特別に難燃性であり、又それから製造された成形体は長時間にわたり、又加熱の際にも防火剤が分離脱出することはない。又この流し込み樹脂は、硬化状態においてその機械的及び熱機械的性質が耐軟化性UP樹脂のそれと同等のものである。構造式(1)〔式中： $n=0$ 〕の臭素化不飽和エステルと別の樹脂成分との架

橋共重合によつて防火剤が最適に分配され、同極結合によつて流し込み樹脂中に保持され、それにより最適の防火作用が保証され又白堊化が阻止される。

構造式(1)〔 $n=0$ 〕のテトラブromキシレンジエステルに対する“モノマー”としてはUP樹脂のスチロール溶液も有利に使用することが出来る。不飽和並びに場合により飽和ジカルボン酸例えばマレイン酸ないしは無水マレイン酸及びフマル酸、無水フタル酸、イソ及びテレフタル酸並びに2価のアルコール例えばエチレングリコール及びネオペンチルグリコールとをベースにする不飽和ポリエステル樹脂（UP樹脂）を反応性モノマー例えばスチロール中に溶かして流し込み樹脂にすることが出来る。硬化の際にUP樹脂のマレイン酸塩-ないしはフマル酸塩二重結合がスチロールの二重結合と反応して架橋遊離基共重合が行われる。構造式(1)〔 $n=0$ 〕のテトラブromキシレンジエステルを第三成分としてUP樹脂のスチ

ロール溶液に添加する場合には、硬化の際にこれが網状組織中に組込まれ、それによつて流し込み成形体の価値の高い性質改善がもたらされる。例えばネオペンチルグリコール0.5モル、エチレングリコール0.5モル、無水フタル酸0.4モル及びフマル酸0.6モルからなるUP樹脂50～60重量部をスチロール50～40重量部中に溶かし硬化させる場合、同スチロール溶液にテトラブromキシレンビスアクリレート15重量%を添加することによりマルテンス(Martens)による軟化点（耐熱度）が10～15℃高まり、20重量%の量を添加する場合には>20℃高まり、その場合意図外にも衝撃値及び切欠き衝撃値は変わらずに保持される。ビスアクリレートの添加によつて耐軟化性と共に用球硬度も上昇する。

テトラブromキシレンビスアクリレート15～20重量%を用いて架橋共重合することにより臭素8.5～11.3%が硬化UP樹脂中に導入されるから、 Sb_2O_3 5～7重量%の添加によつ

てULテスト94/V0の値を有する自己消火性流し込み成形体を得ることが出来る。

本発明の更なる目的は合成樹脂用の防火剤又は防火処理合成樹脂としての本発明重合体の使用である。テトラブromキシレンアクリレートの各異性体から及び又異性体の混合物から製造された重合体が特に価値がある。

式(1)の化合物を約40重量%以下含有する共重合体は直接不燃性成形体に加工することが出来、その場合上記の特別な利点が同じ様に得られる。

その様な合成樹脂に難燃処理をほどこす試みは従来も行われ、合成樹脂の燃焼を遅延させるために又はその様に処理された合成樹脂を難燃性にするために合成樹脂に添加すべき非常に多くの物質が市販されている。その様な物質は例えばZn, Pb, Fe, Sb及びAlの酸化物、硼酸塩、磷酸塩及び他の弱酸の塩の如き金属化合物及びその他、分子中に防火作用を有する成分例えばN, P, S, ハロゲン元素塩素及び

臭素又はそれらを組合せて含有する有機化学の化学薬品である。相互に防火作用を強め合う種々の物質の混合物を使用することも多い。

しかしこれらの物質の防火作用は僅少で、そのため所望の効果を達成するためにはかなりの量を合成樹脂に添加しなければならない。殆どの場合12%以上の添加が必要である。添加されるこれらの物質は通例合成樹脂とは化学的に異なる物質、例えば金属塩又は単分子化合物であるから、その添加によつて合成樹脂の製作材料としての性質に不利な作用が及ぼされる。すなわちこれら添加物はしばしば填料の様に作用し、従つて合成樹脂を脆弱化する。又合成樹脂との相和性が非常に少なくして仕上製品から再び徐々に拡散分離することも多く、これは合成樹脂混合物の表面における白濁質の被覆により認められる。この拡散分離が室温においてすでに認められるならば、高められた温度で使用される製品の場合この欠点はずつと著しいものになる。昇華性の防火剤の場合にはもちろん合成樹

脂の防火性は防火剤が揮発する程度に応じて減少するから、その様な場合には継続的な防火作用は保証されない。その上電気産業界にとつては上記の様に白濁化する合成樹脂製品は完全に使用不可能である。それというのもそれが電気装置又は施設内で著しい妨害を引起し得るからである。

その様な防火剤にしばしば認められる別の欠点は分解温度が低すぎ、そのため合成樹脂に混入する際安定剤を添加しなければならず、それによつて又混合物の性質がはつきりしない状態に変化することである。

従つて上記の欠点を克服し、その使用価値が防火処理をほどこさない合成樹脂のそれと出来るだけ同じである様に合成樹脂に防火処理を行う課題がある。この課題は意外にも本発明による新規重合体の使用により解決された。

有利に防火剤は塩素及び／又は臭素を35～85重量%、有利には45～75重量%の量で含有すべきである。同防火剤は5～20重量%

、有利には7～12重量%の量で熱塑性物に添加することが出来る。有利に防火剤は高い重合度及び150℃以上、有利には200℃以上の融点を有すべきである。

例1(ペンタブロムベンジルアクリラートの重合)

翼攪拌機、ガス導入管及び還流冷却機を備えた三頸フラスコ中でペンタブロムベンジルアクリレート(融点106～108℃)200gをメチルグリコール1ℓ中に80℃において溶かす。弱い窒素流を通しながら重合開始剤としての(50%の)過酸化ジベンゾイルペースト4gを添加する。数分間の誘導時間後に無色粉末状のポリペンタブロムベンジルアクリラートの沈殿が始まる。2時間の重合時間後にすでに重合体懸濁液が生成する。過酸化ジベンゾイルペースト2gを添加し、温度を3時間90℃に保持し、引続いて重合完成のために4時間110℃に、次いで1時間120℃に上昇させる。

得られた重合懸濁液を熱時吸引濾過し、メチルグリコールで1度洗浄し、引続いて水で十分に洗浄し、120℃において一定重量が達成されるまで乾燥する。ポリペンタブロムベンジルアクリレート186gが得られ、これは93%の収率に相当する。

重合体の溶融範囲(コフラー(Kofler)-ハイッパンク)は205～215℃である。元素分析により測定された臭素含量は70.8%である。

熱天秤(加熱速度8℃/分;大気中)により測定された重合体の重量損失は次の様である: 315℃において1%, 326℃において5%及び332℃において10%。

大気中で200℃において高温貯蔵した際の重量損失は72時間以内に2.2重量%である。

ポリペンタブロムベンジルアクリレートは室温並びに100℃において常用の有機溶剤例えば脂肪族及び芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、環状エーテル例えばジオキサン又

はテトラヒドロフラン、エステル、ケトン並びにジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシド中に不溶である。

例2 (ペンタブロムベンジルクロリドとアクリル酸とからのポリペンタブロムベンジルアクリラートの製造)

翼攪拌機、ガス導入管及び逆流冷却機を備えた三頸フラスコ中でアクリル酸 75.7 g (1.05 モル) とヒドロキノン 2 g とをメチルグリコール 800 ml 中に溶かし、塩形成のために無水ソーダ 53.26 g (0.5025 モル) を少量ずつ添加する。引続いてペンタブロムベンジルクロリド 52.1 g (1 モル) を添加し、3.5 時間 110℃において加熱する。モール (Mohr) による塩素測定によればペンタブロムベンジルアクリレートへの反応率は 97.2 % であつた。

これをメチルグリコール 1 l で希釈し、重合開始剤としての過酸化ジクミル 1.0 g を添加し、温度を 120℃に高める。1.5 時間の重合の後で生成した懸濁液を例1におけると同様に処

理する。ポリペンタブロムベンジルアクリレート 43.7 g が得られ、これはペンタブロムベンジルクロリドに対する収率約 86 % に相当する。

例3 (ペンタブロムベンジルクロリドとメタクリル酸とからのポリペンタブロムベンジルメタクリラートの製造)

例1と同様の反応容器中で弱い窒素流を通じながらメタクリル酸 9.04 g (0.105 モル) とヒドロキノン 0.2 g とをメチルグリコール 100 ml 中に溶かし、塩形成のために無水炭酸ナトリウム 5.3 g (0.0502 モル) を少量ずつ添加する。引続いてペンタブロムベンジルクロリド 52.1 g (0.1 モル) を添加し、110℃において2時間加熱する。モールによる塩素測定によればペンタブロムベンジルメタクリレートへの反応率は 98.4 % であつた。メチルグリコール 100 ml で希釈し、重合開始剤としての過酸化ジクミル 1.2 g を添加し、弱い窒素流を通じながら温度を 125℃に高める。7 時間の

重合の後で例1と同様に処理をする。ポリペンタブロムベンジルメタクリレート 51 g が得られ、これはペンタブロムベンジルクロリドに対して収率 89 % に相当する。同重合体は元素分析測定による臭素含量 69.2 % を有する。溶融範囲 (コフラーバンク) は 210 ~ 225℃である。熱天秤 (大気中、加熱速度 8℃/分) 上での重量損失は 319℃において 1 %, 332℃において 5 % 及び 337℃において 10 % である。

溶解性挙動はポリペンタブロムベンジルアクリレートと同様である。

例4 ~ 11 (ペンタブロムベンジルアクリレートとスチロールとの溶液共重合)

上記の両モノマーの共重合挙動を特性づけるために出発モノマー混合物中のモノマーの比率を種々異ならせたいくつかの共重合出発物質を最高 50 重量 % の反応率まで重合し、得られた共重合体を分析した。下記の第1表は重合条件及び結果を示す。スチロールはペンタブロムベ

ンジルアクリレートにくらべその出発量比からみてやゝ多い割合で共重合体中に組入れられる。

第1表：スチロール (M_1) とペンタブromベンジルアクリラート (M_2) との溶液共重合

重合開始剤：アジジイソ酪酸ニトリル，1重量%		温度：60℃		モル比		ペンゾー時間		共重合体		臭素含量		モル比		m_1/m_2		融点	
例 スチロール (M_1)	ベンゾー (M_2)	モル比	M_1/M_2	モル比	M_1/M_2	ル	ル	体	体	量	量	モル比	m_1/m_2	モル比	m_1/m_2	(℃)	(コフラー-ベンク)
4	9.36	5.56	90/10	0.9	15	5	5.4	—	—	—	—	—	—	—	0.97	150-160	—
5	4.16	5.56	80/20	0.8	9.5	4	4.3	—	—	—	—	—	—	—	0.84	ca. 160	—
6	1.56	5.56	60/40	0.6	7.5	4	3.2	—	—	—	—	—	—	—	0.75	ca. 165	—
7	1.3	6.7	50/50	0.5	8	5	3.5	—	—	—	—	—	—	—	0.66	ca. 170	—
8	1.04	8.34	40/60	0.4	9.5	5	4.0	57.3	1.35	0.57	ca. 150	—	—	—	0.57	ca. 150	—
9	0.78	9.73	30/70	0.3	10.5	4	7.05	65.6	0.51	0.33	95-105	—	—	—	0.33	95-105	—
10	0.26	5.56	20/80	0.2	6	5	3.8	84.2	0.62	0.38	80-90	—	—	—	0.38	80-90	—
11	0.13	6.24	10/90	0.1	6.5	4	5.75	68.9	0.22	0.18	135-145	—	—	—	0.18	135-145	—

重合開始剤として重硫酸過酸化カリウム0.92gを同乳濁液に添加し、2.4時間（望素流）50℃において攪拌する。

硫酸アルミニウム水溶液中に同ラテックスを注入することにより共重合体を凝結させ、水で洗浄し、一定重量達成まで乾燥する。収率：

3.98g = 9.9重量%、臭素含量：17.6重量%（元素分析）、共重合体中のペンタブromベンジルアクリラート構成成分の含量：6.2±1.5モル%（核磁気共鳴スペクトル）、

還元比粘度 $\eta_{sp}/c = 15.6 \text{ dl/g}$ （クロロホルム25℃、1%溶液）、

分子量 $M_{GPC} = 2 \cdot 10^6$ （テトラヒドロフランゲルクロマトグラフィー）、

重量損失（熱天秤：大気中、加熱速度8℃/分）：308℃において1%，320℃において5%及び334℃において10%。

同共重合体をプレス板ないしはそれから切断された標準小棒状体に形成し、乳化重合により製造されたホモポリスチロール（分子量 M_{GPC}

特開昭52-3682 (9)

1) 出発反応混合物中のモノマーのモル比

2) 共重合体中の構成成分のモル比；

例4～7においては定電核磁気共鳴スペクトルから求められ、又例8～11においては元素分析により測定された共重合体の臭素含量から

$$\text{式：} \frac{m_1}{m_2} = 1 / \frac{\frac{1.04}{7990.5}}{\% \text{ Br}} = 5.56$$

により求められた。

3) スチロールホモ重合体の融点は135～

145℃と測定された。

例12（ペンタブromベンジルアクリラートとスチロールとの乳化共重合）

攪拌機と望素導入管を備えた反応容器中で水550gとステアリン酸ナトリウム21gとを50℃に加熱する。ペンタブromベンジルアクリラート10.1gをスチロール300g中（モル比6/94）に50℃において溶かし、石鹸溶液中に混入攪拌する。

（ $1.3 \cdot 10^6$ ）からのそれと比較して測定した性質は以下の様であつた：

		共重合体		ポリスチロール	
用球硬度	N/mm ²	138		145	
引裂強度	N/mm ²	46		38	
耐曲げ性	N/mm ²	76		84	
衝撃値	KJ/m ²	10.2		8.1	
切欠き衝撃値	KJ/m ²	3.1		2.0	
ビカー温度	℃	111		89	
マルテンス温度	℃	78		66	
ULテストによる燃焼性		94/V0		合格せず	

例13～15（ペンタブromベンジルアクリラートとスチロールとの乳化共重合）

例12と同様の反応容器中に水550mlを入れ、ステアリン酸ナトリウム21gをその中に溶かす。

ペンタブromベンジルアクリラート33.3gを50℃においてスチロール30.57g（モノマーのモル比=2/98）中に溶かすか（例13）又はペンタブromベンジルアクリラート50.1

g をスチロール 302.4 g (モル比 = 3/97) 中に溶かすか (例 14) 又はペンタブロムベンジルアクリレート 58.5 g をスチロール 300.9 g (モル比 = 3.5/96.5) 中に溶かし (例 15)、モノマー混合物を 50℃ に加熱されている上記石鹼溶液中に混入攪拌する。

重合開始剤として重硫酸過酸化カリウム 1.0 g を添加し、弱い窒素流を通じながら 50℃ に置いて 24 時間攪拌する。

例 13 ~ 15 の共重合体を例 12 と同様に凝結させ、精製する。

重合体の収率は 99 重量% 以上で実際上定量的である。

元素分析により測定された臭素含量は例 13, 14 及び 15 の共重合体に対してそれぞれ 7.1、9.7 及び 11.2% である。この値から例 13 の共重合体のペンタブロムベンジルアクリレート構成成分の含量 2 モル% が計算される。例 14 及び 15 の共重合体においてはペンタブロムベンジルアクリレート構成成分の含量はそ

れぞれ 2.8 モル% 及び 3.4 モル% である。

これらの値は定量核磁気共鳴スペクトルにより測定された値：1.8, 3.2 及び 3.8 モル% とよく一致する。例 13 ~ 15 の共重合体の 1% のクロロホルム溶液中で測定された還元比粘度はそれぞれ 20.0, 34.2 及び 33.0 $\frac{dl}{g}$ である。

共重合体を Sb₂O₃ 5 重量% と混合し、ロール圧延し、厚さ 1 mm 及び 4 mm のプレートに圧搾する。燃焼挙動並びにいくつかの機械的性質を測定する。

共重合体中のペンタブロムベンジルアクリレート構成成分の含量
2モル% 2.8モル% 3.4モル%

耐曲げ性	N/mm ²	82	96	68
衝撃値	KJ/m ²	8.6	9.2	10.0
切欠き衝撃値	KJ/m ²	2.2	2.8	2.4
ビカー温度	℃	106	104	105
マルテンス温度	℃	78	77	82
ULテストによる燃焼性		94/V2	94/V2	94/V0

例 16 (ペンタブロムベンジルメタクリレート

とスチロールとの乳化共重合)

翼攪拌機及びガス導入管を備えた反応容器中に水 360 ml を入れ、ステアリン酸ナトリウム 1.4 g を添加し、同石鹼溶液を 60℃ に加熱する。スチロール 195.2 g 中に 60℃ に置いてペンタブロムベンジルメタクリレート 68.4 g (モル比 6/94) を溶かし、同モノマー混合物を石鹼溶液中に混入攪拌する。重合開始剤として重硫酸過酸化カリウム 0.6 g を添加し、弱い窒素流を通じながら 24 時間攪拌する。

ラテックスの凝結、洗浄及び乾燥後に臭素含量 16.8% 及びクロロホルム (1%) 中で測定された還元比粘度 28 $\frac{dl}{g}$ を有する共重合体 257 g が得られる。

同共重合体を 4 mm 厚さのプレートに圧搾した場合、耐曲げ性 89 N/mm², 衝撃値 11 KJ/m², ビカー温度 117℃ 及びマルテンス温度 86℃ を有する。

防火性添加剤なしの場合の共重合体の UL テスト値は 94/V1 である。

例 17 ~ 25 (ペンタブロムベンジルアクリレートとメチルメタクリレートとの溶液共重合)

上記の各モノマーの共重合挙動を特性づけるために、出発モノマー混合物中のモノマー比が種々異なるいくつかの共重合出発物質を最高 50 重量% の反応率まで重合させ、得られた共重合体を分析した。下記の第 2 表は重合条件及び結果を示す。メチルメタクリレートはペンタブロムベンジルアクリレートに比べその出発量比からみてほんの僅か多い割合で共重合体中に組み入れられる。

第2表：メチルメタクリラート(M₁)とペンタブロムベンジルアクリラート(M₂)との溶液共重合

重合開始剤：アゾジイソ酪酸ニトリル，1重量%

温度：60℃；ベンゾール中の50%溶液

例	MMA(M ₁)	M ₂	M ₁ /M ₂ ¹⁾	M ₁ /M ₂ ²⁾	時間	共重合体	反応率	臭素含量	m ₁ /m ₂	m ₁ /m ₁ +m ₂
	[g]	[g]			[分]	[g]	[重量%	[重量%		
17	9.0	5.56	90/10	0.9	75	4.55	31.4	—	—	0.95
18	8.0	11.12	80/20	0.8	75	7.55	39.5	—	—	0.89
19	3.5	8.34	70/30	0.7	75	4.2	35.4	—	—	0.79
20	3.0	11.17	60/40	0.6	75	6.6	46.5	—	—	0.71
21	1.25	6.7	50/50	0.5	60	2.4	30.0	—	—	0.62
22	1.0	8.34	40/60	0.4	60	4.7	50.2	59.9	1.11	0.52
23	1.5	19.46	30/70	0.3	40	8.7	41.2	67.9	0.33	0.24
24	0.5	11.12	20/80	0.2	40	5.0	43.3	67.6	0.35	0.25
25	0.25	12.48	10/90	0.1	30	5.3	41.5	70.3	0.12	0.10

、水とメタノールとで洗浄し、乾燥する。収率は331g（臭素含量8.7重量%）である。

同重合体から製造された4mm厚さのプレス板は耐曲げ性90N/mm²，衝撃値9KJ/m²，切欠き衝撃値1.8KJ/m²，ビカー温度117℃及びマルテンス温度96℃を有する。

比較のために例26と同様にして乳化重合されたメチルメタクリラートのホモ重合体は以下の値を有する：耐曲げ性102N/mm²，衝撃値7.5KJ/m²，切欠き衝撃値1.4KJ/m²，ビカー温度98℃及びマルテンス温度89℃。

例27（ペンタブロムベンジルアクリラートとメチルメタクリラートとの乳化共重合）

例26の方法によつてペンタブロムベンジルアクリラート66.6gとメチルメタクリラート28.8gとからなるモノマー混合物を共重合する。臭素含量13.1%を有する共重合体343gが得られる。

例28（ペンタブロムベンジルアクリラートとメチルメタクリラートとの直接共重合）

特開昭52-3682 (11)

- 1) 出発反応混合物中のモノマーのモル比
- 2) 共重合体中の構成成分のモル比；例17～20においては定量核磁気共鳴スペクトルにより測定し、その他の例においては元素分析により測定された共重合体の臭素含量から

$$\text{式：} \frac{m_1}{m_2} = 1 / \frac{\frac{100}{7990.5}}{\% \text{臭素}} - 556$$

によつて測定した。

例26（ペンタブロムベンジルアクリラートとメチルメタクリラートとの乳化共重合）

攪拌機及びガス導入管を備えた反応容器中でステアリン酸ナトリウム19gを水500ml中に溶かす。ペンタブロムベンジルアクリラート50.1gを50℃においてメチルメタクリラート29.1g中に溶かし、同モノマー混合物を50℃に加熱されている上記石鹼水溶液中に混入攪拌する。重硫酸過酸化カリウム1.2gを追加し、24時間（望素流）50℃において重合する。

重合体を上記実施例におけると同様にして得

重合容器中にメチルメタクリラート9.4gとペンタブロムベンジルアクリラート3.34g並びにアゾジイソ酪酸ニトリル0.13gを入れ、同出発混合物を望素雰囲気下で15時間50℃において重合する。

クロロホルム中に溶かし、メタノール中で沈殿させ、洗浄及び乾燥した後で臭素含量15.8%の共重合体11.4gを得る。これは定量核磁気共鳴スペクトルにより測定されたペンタブロムベンジルアクリラート構成成分の含量5.3モル%及び（1%の）クロロホルム中で測定された還元比粘度 $1.75 \frac{dl}{g}$ を有する。テトラヒドロフラン中でゲルクロマトグラフィーにより測定された分子量はM_{GPC} = 210000であり、コフラーバンク上での軟化点は180～200℃である。熱天秤（大気中；加熱速度8℃/分）上での重量損失は273℃において1%、286℃において5%及び294℃において10%である。圧搾試料体のビカー温度は119℃である。

例 29 (テトラブロムキシリレンビスアクリラートの架橋重合)

上記と同様の反応容器中でテトラブロム-p-キシリレンビスアクリレート(融点=151~154℃)210gをメチルグリコール760ml中に80℃において溶かし、重合開始剤として(50%の)過酸化ジベンゾイル-ペースト8gを添加し、同混合物を80℃において4時間、90℃において3時間及び110℃において2時間(窒素流)重合する。反応を止めると重合体懸濁液が生成する。これを吸引濾過し、メタノール次いで水で洗浄し、乾燥する。不溶性、不融性の粉末状架橋重合体198gが得られ、これは臭素含量56.6%及び下記の粒径分布を有する:

>500 μ 3.4重量%; 200~500 μ 23.68重量%; 150~200 μ 15.04重量%; 100~150 μ 42.8重量%; 71~100 μ 13.04重量%; <71 μ 1.48重量%。

同架橋ビスアクリラートの熱天秤(大気中;

(0.25モル)を添加し、温度を120℃に高める。2.5時間120℃に保持した後でメチルグリコール150ml及び重合開始剤としての過酸化ジクミル2.5gを添加し、120℃において2時間並びに130℃において3時間(窒素流)重合する。架橋テトラブロムキシリレンビスアクリラートを吸引濾過し、メチルグリコールで1回、次いで水で塩素がなくなるまで洗浄する。

120℃において乾燥後不融性の粉末状架橋重合体139gを得、これは臭素含量56.7%、Na含量<0.001%及び以下の粒径分布を有する:

>750 μ	3.04重量%
250~750 μ	29.28重量%
150~200 μ	19.76重量%
71~100 μ	19.04重量%
<71 μ	28.24重量%

重量損失(熱天秤:大気中,加熱速度8℃/分)

:287℃において1%,319℃において5

加熱速度8℃/分)上での重量損失は296℃において1%,324℃において5%及び332℃において10%である。

例 30 (テトラブロム-p-キシリレンビスメタクリラートの架橋重合)

例 29と同様の方法によりテトラブロム-p-キシリレンビスメタクリレート(融点=148~149℃)200gを架橋重合して臭素含量54.1%の不溶性、不融性の重合体192gを得る。

例 31 (テトラブロムキシリレンジクロリドとアクリル酸とからの架橋テトラブロムキシリレンビスアクリラートの製造)

上記と同様の三頸フラスコ中でアクリル酸38g(0.53モル)とヒドロキノン0.075gとをメチルグリコール300ml中に溶かし、無水ソーダ28.25gを1時間以内に少量ずつ攪拌しながら混入する。テトラブロムキシリレンジクロリド(50%のm-及び各25%のo-及びp-異性体からなる異性体混合物)123g

%及び337℃において10%。

200℃において大気中で高温貯蔵した際の重量損失は3時間後に2.26%及び48時間後に3.82%である。

例 32 (ビスアクリレート樹脂物質の反応成分としてのテトラブロムキシリレンビスアクリレート)

p-キシリレンビスアクリレート(融点72~75℃)100g,テトラクロル-m-キシリレンビスメタクリレート(融点83℃)50g及びテトラブロム-p-キシリレンビスアクリレート25gからなる混合物を溶融し、硬化触媒としての過酸化ジクミル1重量%と混合し、型中に注入する。115℃において3時間硬化し、135℃において4時間後硬化する。塩素含量9.7%及び臭素含量8%の透明で殆ど無色の4mm及び2mm厚さのプレートが製造される。

4mm厚さのプレートは衝撃値4.8KJ/m²及び軟化点99℃(マルテンス)ないしは111℃(ISO/R75;A)を有する。

2 mm 厚さのプレートはULテストにおいて自己消火性であることが立証される。

特性値：94/V-0。

比較のためにp-キシリレンビスアクリラート125gとテトラクロル-m-キシリレンビスメタクリラート50gとからなる流し込み樹脂混合物から同様の方法で製造された4 mm プレートは衝撃値5.2 KJ/m²及び軟化点87℃(マルテンス)ないしは96℃(ISO/R 75; A)を有する。2 mm 厚さの流し込み成形体はUL/94テストに合格しなかつた。

例33(ビスアクリラート樹脂物質の反応成分としてのテトラブROMキシリレンビスアクリラート)

テトラクロル-m-キシリレンビスアクリラート(融点65~67℃)150gとテトラブROM-p-キシリレンビスアクリラート25gとからなる樹脂混合物を一箱に溶解し、(50%)過酸化ジベンゾイルペースト1重量%と混合し、型中に入れて85℃において3時間、引続いて130℃において4時間硬化させ下

記の性質を有する4 mm 厚さのプレートを製造する。

耐曲げ性 110 N/mm²
用球硬度, 30秒 126 N/mm²
衝撃値 4.6 KJ/m²
切欠き衝撃値 1.6 KJ/m²
軟化点

マルテンスにより 104℃

ISO/R 75; Aにより 119℃

例34(ビスアクリラート樹脂のステロール溶液の反応成分としてのテトラブROMキシリレンビスアクリラート)

テトラクロル-p-キシリレンビスアクリラート(融点116~117℃)300gとテトラブROM-p-キシリレンビスアクリラート(融点151~154℃)100gとをステロール400g中に溶かす。(50%)過酸化ジベンゾイルペースト2重量%を添加した後で同樹脂溶液を型中に注入し、80~85℃において4時間、引続いて135℃において4時間

硬化させる。

4 mm プレートは耐曲げ性123 N/mm², 用球硬度(30秒)134 N/mm², 衝撃値6.7 KJ/m²及び軟化点126℃(マルテンス)ないしは138℃(ISO/R 75; A)を有する。2 mm プレートはULテストにおいて自己消火性であることが立証される。特性値：94/V-0。

例35~37(不飽和ポリエステル樹脂溶液中の架橋成分としてのテトラブROMキシリレンビスアクリラート)

エチレングリコール0.5モル、ネオペンチルグリコール0.5モル、無水フタル酸0.4モル及びフマル酸0.6モルを基体にしてUP(不飽和ポリエステル)樹脂を製造する。ゲルクロマトグラフィーにより測定された分子量M_{GPC}=2800を有する同樹脂50重量部をステロール50重量部中に溶かし、このUP樹脂のステロール溶液にテトラブROM-p-キシリレンビスアクリラートを全量に対して1.5及び2.0重量%の量で添加する(例36及び37)。

(50%)過酸化ジベンゾイルペースト2%及びジメチルアニリンの10%ステロール溶液0.2モル%で50℃において常温硬化し次いで135℃において4時間後硬化する硬化法により以下の性質を有する透明な4 mm プレートが得られる。比較のためにビスアクリラート添加のないUP樹脂のステロール溶液からの硬化体の値も示す(例35)。

例	UP樹脂 UP樹脂溶液/ビスアクリラート 溶液添加 85/15重 80/20重 物なし 量% 量%		
	3.5	3.6	3.7
用球硬度, 30秒, N/mm ²	1480	1530	1690
衝撃値 KJ/m ²	5.8	6.2	5.9
軟化点 ℃			
マルテンスにより	95	112	117
ISO/R 75; Aにより	114	127	139

テトラブROMキシリレンビスアクリラート1.5重量%の添加によつて硬化UP樹脂の軟化点は約15℃高まり、2.0重量%を添加する場合に約20℃高まり、その場合衝撃値が減少する

ことはない。又用球硬度の改善も認められる。

テトラブロムキシリレンビスアクリラートを混入したUP樹脂溶液(例3.6及び3.7)中にその硬化前になお三酸化アンチモンをそれぞれ5重量%及び7重量%攪拌混入するとUSテストによる自己消火性の流し込み成形体が得られる。特性値: 94/V0。

例38(テトラブロム-m-キシリレンビスアクリラートの架橋重合)

攪拌機、ガス導入管及び還流冷却機を備えた反応容器中で融点105~108℃のテトラブロム-m-キシリレンジアクリレート200gをメチルグリコール800ml中に加熱下に溶かす。弱い窒素流を通じながら重合開始剤として過酸化ジクミル2g、モノマーに対して1重量%を添加し、重合温度125℃に加熱する。出発物質は沈殿した架橋重合体のために混濁しはじめ、1時間後にすでにスラリー状の重合体懸濁液が生成する。全体で6時間125℃において重合し、吸引濾過し、メタノール及び次の

で水で十分に洗浄し、150℃までの温度で乾燥する。不溶性、不融性の無色粉末状架橋重合体189gが得られ、これは臭素含量54.8%及び塩素含量0.9%を有する。赤外線分析によりアクリルエステル二重結合は検出し得ない。同架橋生成物の熱天秤(大気中、加熱速度8℃/分)上での重量損失は302℃において1%、318℃において5%、326℃において10%である。又同架橋ビスアクリラートの粒径分布は次の様である:

> 500 μ	2.8 重量%
200~500 μ	6.9 "
150~200 μ	16.0 "
100~150 μ	48.2 "
70~100 μ	21.5 "
< 70 μ	4.6 "

例39(テトラブロム-m-キシリレンビスメタクリラートの架橋重合)

例38と同様の方法で融点97~99℃のテトラブロム-m-キシリレンビスメタクリラー

ト200gをメチルグリコール600ml中で過酸化ジクミル1.4gを添加し架橋重合する。

臭素含量53.8%の不溶性、不融性の無色重合体粉末193gを得る。大気中で200℃において高温貯蔵した際の重量損失は24時間で2.4%又48時間で2.9%である。

例40(テトラブロム-o-キシリレンビスアクリラートの架橋重合)

攪拌機、還流冷却機及びガス導入管を有する反応容器中で融点100~102℃のテトラブロム-o-キシリレンビスアクリレート100gをメチルグリコール400ml中に加熱下に溶かし、弱い窒素流を通じながら重合開始剤としての(50%の)過酸化ジベンゾイル-ペースト3g、過酸化ジベンゾイル1.5重量%に相当、を添加し、重合温度を80℃に調整する。80℃において3時間、90℃において3時間次いで110℃において2時間重合する。生成した重合体懸濁液を吸引濾過し、メタノールで洗浄し、一定重量が達成されるまで150℃までの

温度で乾燥する。

臭素含量56.1%の不溶性、不融性、無色粉末状の架橋重合体96gが得られる。赤外線分析によりアクリルエステル二重結合は検出し得ない。大気中で200℃における高温貯蔵の間の重量損失は24時間で2.9%、48時間で3.2%である。

例41(テトラブロム-m-キシリレンジクロリドとアクリル酸とからの架橋テトラブロム-m-キシリレンビスアクリラートの製造)

メチルグリコール1.8l中のアクリル酸165.6g(2.3モル)とヒドロキノン0.3gとの溶液に水84ml中に溶かした水酸化ナトリウム84g(2.1モル)を攪拌しながら添加する。テトラブロム-m-キシリレンジクロリド49.2g(1モル)を添加し、反応温度110℃に加熱する。1.5時間の反応時間後に過酸化ジクミル8gを添加し、弱い窒素流を通じながら125℃において6時間重合する。単離、洗浄(メチルグリコール、次いで水)及び乾燥(150℃

まで)後に不溶性、不融性の架橋重合体537gを得る。同収量はテトラブロムキシリレンジクロリドの量に対して理論値の約96%に相当する。

臭素含量は53.0%、塩素含量は1.6%である。同塩素量はテトラブロムキシロールからテトラブロム-m-キシリレンジクロリドを製造する際の核中での僅少な臭素-塩素交換の結果である。熱天秤(大気中;加熱速度8℃/分)上での重量損失は304℃において1%、312℃において5%及び322℃において10%である。

例42(テトラブロム-o-キシリレンジクロリドとアクリル酸とからの架橋テトラブロム-o-キシリレンビスアクリラートの製造)

塩生成剤として無水ソーダを使用する他は例41の方法と同様にしてメチルグリコール675ml中のアクリル酸61.8g、ヒドロキノン0.11g、 Na_2CO_3 45.7g、テトラブロム-o-キシリレンジクロリド184.5g及び過酸化ジク

ミル3.75gからなる反応成分から架橋重合体195gを得る。これはテトラブロムキシリレンジクロリドに対して約93%の収率に相当する。

熱天秤(大気中;加熱速度8℃/分)上での重量損失は297℃において1%、320℃において5%、338℃において10%である。赤外線スペクトル中でアクリルエステル二重結合は検出し得ない。

例43(ビスアクリラート樹脂物質の反応成分としてのテトラブロム-m-キシリレンビスアクリラート)

p-キシリレンビスアクリラート(融点72~75℃)100g、テトラクロル-m-キシリレンビスメタクリラート(融点83℃)50g及びテトラブロム-m-キシリレンビスアクリラート(融点105~108℃)25gからの混合物を溶融し、硬化触媒としての過酸化ジクミル1重量%と混合し、型中に注入する。115℃において3時間硬化させ、135℃に

において4時間後硬化させる。塩素含量が9.7%及び臭素含量が8%の透明で殆ど無色の4mm及び2mm厚さのプレートが製造される。

4mmプレートは衝撃値5.7KJ/m²及び軟化点92℃(マルテンス)ないしは107℃(ISO/R 75;A)を有する。2mmプレートはULテストにおいて自己消火性であることが立証される。特性値:94/V0。

比較のためにp-キシリレンビスアクリラート125gとテトラクロル-m-キシリレンビスメタクリラート50gからなる流し込み樹脂混合物から同じ方法で製造された4mmプレートは衝撃値5.2KJ/m²及び軟化点87℃(マルテンス)ないしは96℃(ISO/R 75;A)を有する。2mm厚さの流し込み体はUL/94テストにおいて合格しなかつた。

例44(ビスアクリラート樹脂物質の反応成分としてのテトラブロム-m-キシリレンビスアクリラート)

テトラクロル-m-キシリレンビスアクリラ

ート(融点65~67℃)150gとテトラブロム-m-キシリレンビスアクリラート(融点105~107℃)25gとからの樹脂混合物を一緒に溶融し、(50%の)過酸化ジベンゾイルペースト1重量%と混合し、型に入れて85℃において3時間、次いで130℃において4時間硬化させて以下の性質を有する4mm厚さのプレートを製造する。

耐曲げ性	123N/mm ²
用球硬度, 30秒	118N/mm ²
衝撃値	6.7KJ/m ²
切欠き衝撃値	1.9KJ/m ²
軟化点	
マルテンス	102℃
ISO/R 75;A	111℃

例45(ビスアクリラート樹脂のステロール溶液の反応成分としてのテトラブロム-o-キシリレンビスアクリラート)

テトラクロル-p-キシリレンビスアクリラート(融点116~117℃)300gとテト

ラブロム-*o*-キシリレンビスアクリラート(融点100~102℃)100gとをスチロール400g中に溶かす。(50%の)過酸化ジベンゾイル-ペースト2重量%を添加した後で同樹脂溶液を型中に注入し、80~85℃において4時間、次いで135℃において4時間硬化させる。

4mmプレートは耐曲げ性112N/mm²、衝撃値9.3KJ/m²及び軟化点115℃(マルテンス)ないしは129℃(ISO/R75;A)を有する。2mmプレートはULテストにおいて自己消化性であることが立証される。

特性値:94/V0。

例46~48(不飽和ポリエステル樹脂溶液中の架橋成分としてのテトラブロム-*m*-キシリレンビスアクリラート)

エチレングリコール0.5モル、ネオペンチルグリコール0.5モル、無水フタル酸0.4モル及びフマル酸0.6モルを基体としてUP樹脂を製造する。ゲルクロマトグラフィーにより測定さ

れた分子量 $M_{GPC}=2800$ を有する同樹脂50重量部をスチロール50重量部に溶解し、このUP樹脂のスチロール溶液にテトラブロム-*m*-キシリレンビスアクリラートを全量に対して15重量%及び20重量%の量で添加する(例47及び48)。

50℃における硬化(50%の過酸化ジベンゾイル-ペースト2%及びジメチルアニリンの10%スチロール溶液0.2モル%を使用する常温硬化)及び135℃における4時間にわたる後硬化の後で下記の性質を有する透明な4mmプレートを得る。比較のためにビスアクリラートを添加しないUP樹脂のスチロール溶液からの硬化物の値も記載する(例46)。

例	UP樹脂溶液 添加物なし	UP樹脂溶液/ビスアクリラート	
	46	85/15 47	80/20 48
耐曲げ性 N/mm ²	93.5	107.0	116.5
用球硬度, 30秒 N/mm ²	1480	1475	1510
衝撃値 KJ/m ²	5.8	7.2	6.4
軟化点 ℃			
マルテンス	95	106	112
ISO/R75;A	114	124	127

テトラブロムキシリレンビスアクリラート15重量%の添加により硬化UP樹脂の軟化点が約10℃高まり、又20重量%を添加する場合に約15℃高まり、その際衝撃値が低下することはない。又耐曲げ性の改善も認められる。

テトラブロム-*m*-キシリレンビスアクリラートを混入したUP樹脂溶液(例47及び48)中にその硬化前にお三酸化アンチモンをそれぞれ5重量%及び7重量%混入攪拌する場合には、ULテストにおいて自己消化性の流れ込み成形体を得る;特性値:94/V0。

例49

重合により架橋された以下の不融性重合体:

- ポリ-1,2,4,5-テトラブロム-*p*-キシリレン-1,4-ビス-アクリラート
- ポリ-テトラブロム-*m*-キシリレン-1,3-ビス-アクリラート
- ポリ-テトラブロム-*o*-キシリレン-1,2-ビス-アクリラート 又は

d) *p*化合物(a)項)40~60重量%と*m*-及び*o*-化合物(b)項ないしは(c)項)のほぼ同量とからの混合物を重合することにより製造された重合体

10重量%をSb₂O₃5重量%及び6mm長のガラス短繊維30重量%と一緒に全体を100部にする量のポリ-ブチレン-テレフタレートと混合し、押出機から押出して粒状体に加工する。同加工作業には何の困難も生じない。250~260℃の所要の機械温度において蒸気生成も褐色化も認められない。保険業者の実験室UL94テストに従って燃焼試験を行うために、その様に得られた粒状体から5×¹/₂×¹/₁₆インチ(約12.7×約1.27×約0.16cm)の試験体を噴射成形し、試験する。結果は試験体の供給直後も又70℃において7日間貯蔵した後も“V0”である。試料を70℃において14日間、又別の試料を150℃において7日間貯蔵した際にも表面上への被膜形成は認められない。

比較のために上記 a) 項 10 重量%の代りに市販の防火剤、デカブロムジフエニル又はオクタブロムジフエニルエーテル 10 重量%を使用しその他は上記と全く同様に製造した混合物は確かに同様の防火性を示すが、70℃において7日間貯蔵した後すでに明らかな白堊化が認められ、又150℃において7日間貯蔵した後は強力な白堊化が認められる。

例 5 0

上記 a) 項の化合物の代りに不融性のポリ-1, 2, 4, 5-テトラブロム-p-キシリレン-1, 4-ビス-メタクリラート 10 重量%を使用しその他は例 4 9 と同様にして

A) 全体を 100 部にする量のポリ-ブチレン-テレフタラート

B) 全体を 100 部にする量のポリ-エチレン-テレフタラート

と共に防火性ポリエステルを製造する。これは良好な燃焼試験結果を有し、又白堊化への傾向は非常に僅少である。

例 5 1

ガラス繊維 (6 mm) 30 重量%とポリ-ブチレン-テレフタラート 58 重量%とをポリペンタブロムベンジルアクリラート (b) (溶融範囲 205~215℃) 8%と混合し、例 4 9 と同様にして押出機で粒状体に加工する。同粒状体を噴射成形して UL 9 4 テスト用及び機械的性質測定用の試験体を形成する。同加工は何の困難もなく可能である。UL 9 4 によれば同試験体はこのテストを V0/V0 で合格し、150℃において7日間加熱した後でも白堊化は認められない。

比較のために上記 b) 項の物質 8%の代りに防火剤としてポリエステルへの添加が推せんされている市販のペンタブロムジフエニルエーテルの同量を含む物質を製造する。この防火剤は押出機及び噴射成形機での加工の際に著しく蒸発する。ペンタブロムジフエニルエーテルを含むこの比較試料は UL 9 4 によるテストにおいて V1/V1 の値しか得られない。7日

間にわたる加熱の際に白堊化は確かに生じなかつたが、本発明による試料と比較試料とを別々のガラスフラスコ中で 1 mmHg、150℃において7時間加熱する場合に、本発明による試料の重量損失は 0.2%のみであるが比較試料のそれは 2.1%に達する。

両試料の機械的性質は以下の様であつた：

	本発明による試料	比較試料
用球硬度 DIN (ドイツ規格)	53456 N/mm ² 185.0	222
引裂き強度、縦方向	DIN 53455 N/mm ² 118.3	111.8
耐曲げ性	DIN 53452 N/mm ² 162.8	161.5
弾性率、張力テスト	DIN 53457 N/mm ² 98.30	91.50
衝撃値 +23℃	DIN 53453 KJ/m ² 39.0	27.1
切欠き衝撃値 +23℃	DIN 53453 KJ/m ² 11.0	8.7
軟化点、ISO/R 75	DIN 53461 °C 190	184

本発明による試料においては防火性が改善されるばかりでなく、重要な機械的性質の著しい改善も達成されることが認められる。

例 5 2

ペンタブロムベンジル-アクリラート 90 モル%とブタンジオール-モノ-アクリラート 10 モル%とからなりなお 0.2%の遊離 OH 基を含む共重合体である本発明により使用される防火剤 (c) 8%を Sb₂O₃ 4%とポリ-ブチレン-テレフタラート 88%と一緒に、例 4 9 に記載の様にして UL 9 4 テストのための試験体に加工する。比較のために防火剤として市販のオクタブロムジフエニルを使用する他は同じ配合を有する混合物を製造する。

燃焼テスト UL 9 4 において (c) を含む配合物は値 V0/V0 を示し、オクタブロムジフエニルを含む配合物は値 V1/V1 しか示さない。150℃において14日間加熱した後本発明による試料は少しも被覆状物の形成を示さず、これに対し比較試料は7日後すでにオクタブロムジフエニルの著しい白色被覆を示す。両試料を別々に長頸ガラスフラスコ中で 1 mmHg、180℃において7時間加熱する際には、本

発明による試料は不変であるが、比較試料を入れたガラスフラスコの方ではその冷部にオクタブロムジフェニルの結晶が沈殿したのが認められる。加熱後の重量損失は本発明による試料では0.18%、又比較試料は1.2%である。

例 5 3

アクリルニトリル-ブタジエン-スチロール共重合体 83 重量% をポリ-ペンタブロム-ベンジルアクリレート (b) 12 重量% 及び Sb_2O_3 5 重量% と 2 ロールミル上で混合し、圧延形成物を細碎し、UL 94 による燃焼テスト用の試験体に噴射成形する。燃焼テストの結果は V1/V1 である。白堊化は認められない。

例 5 4

テトラブロム-p-キシリレングリコール-ビスアクリレートとテトラクロール-p-キシリレングリコール-ビスアクリレートとからなり 29 重量% の臭素含量と 17 重量% の塩素含量を有し融点が 250℃ 以上の共重合体 11 重量% を Sb_2O_3 5 重量% と一緒に市販のポリブチレ

ンテフタラートに混入し、同混合物をダブルスクリュウ押出機で粒状物に加工し、次いで UL 94 テスト用の試験体に噴射成形する。防火試験値は V0/V1 であり、又 150℃ において 7 日間貯蔵した後試験体に白堊化は認められない。180℃、1 mmHg において 7 時間加熱した際の重量損失は 0.14% のみである。

例 5 5

例 49 に記載の不融性ポリ-テトラブロムキシリレンビスアクリレート (P. T. A.) 12 重量% を Sb_2O_3 5 重量% と一緒に

a) 市販のポリプロピレン

b) 市販のポリスチロール

に添加する。測定された酸素指数 ($O_{x. I}$) は防火剤を含有しない合成樹脂のそれ (0 値) に比較して下記の表が示す様に良好な、一部は非常に良好な値を示す。

例 5 6

例 51 に記載されているポリペンタブロムベンジルアクリレート (P. P. A.) 12 重量% を

Sb_2O_3 5 重量% と一緒に

a) 市販のポリプロピレン

b) 市販のポリエチレン

c) 市販の ABS

中に混入する。同混合物はその酸素指数が 0 値に比較して優っており、良好な防火性を有することが立証される。

例	合成樹脂	添加物 種類/量	$O_{x. I}$	比較 $O_{x. I}$ 0 - 値
55a	ポリプロピレン	PTA 12	21.2	17.3
55b	ポリスチロール	PTA 12	22.5	17.3
56a	ポリプロピレン	PPA 12	23.0	17.3
56b	ポリエチレン	PPA 12	27.0	18.5
56c	ABS	PPA 12	24.0	20.5

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデル (ほか 1 名)

6. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
() 図	通
(2) 委任状	1 通
(3) 優先権証明書	3 通
() 出願審査請求書	通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国ノイキルヘン・ゼールシャイト 1・イム・インメンタール 6
氏名 エゴン・ノルベルト・ペーテルゼン
住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・エシユマル・レンブラントシュトラッセ 29
氏名 ヘルバート・クリンケンベルク
住所 ドイツ連邦共和国ザンクト・アウグスティン・ニーダーベルク・ドラツヘンフェルスシュトラッセ 49
氏名 ヴェルナー・シュミット

(2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之屋 303 番地の 8
ナハシウエノヤ
チ。ウシ。ウキギョウライオン
中小企業会館 301 号室
氏名 弁護士 ラインハルト・アインゼル

